

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

OXYGEN GAS SENSOR

Patent Number: JP61172054
Publication date: 1986-08-02
Inventor(s): HAYAKAWA NOBUHIRO; others: 03
Applicant(s): NGK SPARK PLUG CO LTD
Requested Patent: ☐ JP61172054
Application Number: JP19850013230 19850125
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/58 ; G01N27/12
EC Classification:
Equivalents: JP1828777C

Abstract

PURPOSE: To prevent the delamination of each layer due to the change in temp., by constituting an oxygen gas sensor by providing a stress release layer comprising $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ in a specific wt. ratio between an Al_2O_3 support and a ZrO_2 solid electrolyte.

CONSTITUTION: A support 1 is formed of Al_2O_3 in a rectangular shape. A stress release layer 3 is sintered on the support, so that the wt. ratio of Al_2O_3 and stabilized or partially stabilized ZrO_2 is set to 0.5-3 and thermal expansion coefficient is set between the thermal expansion coefficient of Al_2O_3 and that of the ZrO_2 solid electrolyte, in a C-shape. Further, a solid electrolyte 4 is provided thereon from ZrO_2 in the same size as the support 1. A measuring electrode 5 is provided to the upper surface of the solid electrolyte 4 and a reference electrode 6 is provided to the under surface thereof. All of layers are laminated to constitute an oxygen gas sensor. Because the stress release layer 3 is provided so that the thermal expansion coefficient thereof is set between the thermal expansion coefficient of the support 1 and that of the solid electrolyte 4, the delamination and warpage of the connection part due to the change in temp. at the time of use are prevented and the breakage of the oxygen gas sensor can be eliminated.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤ 日本国特許庁(JP) ⑥ 特許出願公開
 ⑦ 公開特許公報(A) 昭61-172054

⑧ Int. Cl.⁴
 G 01 N 27/58
 27/12

識別記号 庁内整理番号
 B-7363-2G
 6843-2G

⑨ 公開 昭和61年(1986)8月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑩ 発明の名称 酸素ガスセンサー

⑪ 特 願 昭60-13230

⑫ 出 願 昭60(1985)1月25日

⑬ 発 明 者	早 川 暢 博	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
⑭ 発 明 者	美 濃 羽 隆	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
⑮ 発 明 者	安 達 豊	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
⑯ 発 明 者	塩 見 治 久	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
⑰ 出 願 人	日本特殊陶業株式会社	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	
⑱ 代 理 人	弁理士 足 立 勉		

明 細 書

1 発明の名称

酸素ガスセンサー

2 特許請求の範囲

1 A₁:O₂からなる支持体と、

酸素濃度がA₁:O₂とZrO₂系固体電解質の膜であり、かつA₁:O₂及びZrO₂系固体電解質と同時に焼結可能である応力緩和層と、

一対の電極を設け、かつ上記応力緩和層に接合したZrO₂系固体電解質体と、

を有することを特徴とする酸素ガスセンサー。

2 応力緩和層が、

A₁:O₂と安定化をいしは部分安定化されたZrO₂とからなり、かつA₁:O₂/ZrO₂が重量比で0.5～3である特許請求の範囲第1項記載の酸素ガスセンサー。

3 固体電解質体が、

酸素ガスを検知する部分のみに使用され、固体電解質体に設けられた少なくとも1つの電極が応力緩和層および支持体によって形成される通孔を介

して外部とつながっている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の酸素ガスセンサー。

4 応力緩和層が、

固体電解質体の接合される部分にのみ設けられた特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の酸素ガスセンサー。

5 支持体に発熱体を設けた特許請求の範囲第1項ないし第4項いずれか記載の酸素ガスセンサー。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、自動車の空燃比制御等に用いられる酸素ガスセンサーに関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、例えば、内燃機関等の燃焼装置において、燃費やエミッションの改善を図るべく、排気中の酸素濃度を検出し、燃焼装置中で燃焼される混合気を理論空燃比近傍に制御するといった、いわゆるフィードバック制御を実行するものがある。そしてこの種の制御装置に用いられ、排気中

の酸素濃度を検出する酸素ガスセンサーとして、例えばZrO₂系固体電解質に多孔質電極層を被覆して1対の電極とし、一方の電極に測定ガスを、他方の電極に基準ガスを導くよう構成されるものであってこれを膜厚技術を用いて製造するものが特開昭55-125448や特開昭56-16865で開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術においてはZrO₂系固体電解質を用いた酸素ガスセンサーは、ZrO₂系固体電解質を支持体とするか、又は、金属にA1₂O₃のような絶縁体を被覆して支持体とし、その上に配設することが強度の向上や固体電解質の使用量をへらすこと等が行なわれている。

しかし、ZrO₂系固体電解質の熱膨張率は約 10×10^{-6} であり、A1₂O₃の 8.0×10^{-6} とかなり差があり、直接接合するとこの膨張率の違いから、接合部が割離したり、全体が変形しやすくなる。又、ZrO₂系固体電解質の熱膨張率特性は金属とよく似ているために金属を支持体

として用いることもできるが、これを支持体として金属と固体電解質との間に、十分な密着性をもって用いることがむづかしいといった問題があり、実用的ではない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、発明の構成として上記の問題点を解決するために次の様な技術的手段を採用した。

即ち、本発明の酸素ガスセンサーは、

A1₂O₃からなる支持体と、

熱膨張率がA1₂O₃とZrO₂系固体電解質の間にあり、かつA1₂O₃及びZrO₂系固体電解質と同時に焼結可能である応力緩和層と、

一対の電極を設け、かつ上記応力緩和層に接合したZrO₂系固体電解質体と、

を有することを特徴とする。

支持体は通常使用されるA1₂O₃からなり、絶縁性及び耐熱性を損わない程度の少量であれば焼結助剤が含有されていてもよい。

ZrO₂系固体電解質体としては、ZrO₂にY₂O₃、CeO₂、MgO等の安定化剤を4～1

5mol%添加したものを用いることができる。

熱膨張率がA1₂O₃とZrO₂系固体電解質の間にあり、かつA1₂O₃及びZrO₂系固体電解質と同時に焼結可能である応力緩和層としては、A1₂O₃と安定化剤は部分安定化されたZrO₂との混合焼結物、A1₂O₃とHfO₂系材料との混合焼結物等を用いることができる。特にA1₂O₃と安定化剤は部分安定化されたZrO₂とを混合焼結したものは、機械的強度及び熱衝撃性に優れているので好ましい。なかでもA1₂O₃と安定化剤は部分安定化されたZrO₂との重量比A1₂O₃/ZrO₂が0.5～3のものが好ましく特に0.7～2のものが好ましい。A1₂O₃/ZrO₂が0.5より小さいと、高温での電気絶縁性が悪くなると共にA1₂O₃との熱膨張率の差が大きすぎ耐久性がなく、また3より大きいとZrO₂系固体電解質との張り合せ部分の耐久性がなくなる。又、A1₂O₃と安定化剤でないZrO₂との混合焼結物は、機械的強度及び熱衝撃性には優れるが、熱膨張率が

小さすぎるので好ましくない。

固体電解質体に設けられる電極、出力を外部に取り出すための端子及び電極と端子とを結ぶ導電部を形成する導電体の材質は、金又は白金系金属を主成分とするものが耐熱性、導電性等の問題から用いられる。又これらが設けられる基体と同じ材料を導電体が適当量(例えば20重量%)含むと熱膨張率が基体と近くなりより好ましい。さらに測定ガスに接する電極にはA1₂O₃等の多孔性保護層を設けることが好ましい。この保護層は薄いため(約50μm程度)、電極との間の熱応力については考慮する必要はない。

支持体、応力緩和層及び固体電解質体は膜厚されて酸素ガスセンサーを形成する。その膜厚緩和層と支持体からなる膜厚体中に外気を導く通路を設けるようにして、固体電解質体の上記通路側に基準用の電極、測定ガスに接する側に測定用の電極を設けるよう構成してもよく、さらに測定用の電極側にも通路をもった応力緩和層と支持体を膜厚してもよい。このようにすると膨張率の差に

よる反りは完全に防ぐことができる。

又、通風の形状（特に内り高さ）を適宜な形状とすることによって通風を能率低減気密部とする電力供給型の酸素ガスセンサーとすることも可能である。

さらに、支持体に発熱体を設けると本酸素ガスセンサーの出力の温度依存性を低減でき好ましい。発熱体は、前述の導体部と同様の方法で設けることができる。又、 Al_2O_3 と安定化ないし部分安定化された ZrO_2 からなる応力緩和層は十分な絶縁性をもつのでセンサ出力を導く導電体を応力緩和層上に並置して設けることができる。

これらのような酸素ガスセンサーは例えば

Al_2O_3 、 Al_2O_3 と安定化ないし部分安定化された ZrO_2 のような応力緩和層材料及び ZrO_2 と安定化剤といった原料粉末中に各々有機バインダーを混練しドクターブレード法等によって各々生シートとし、

できた各生シートを所定の形状に打ち抜き、あるいは切断し、

図、第2図（イ）の側視図及び第2図（ロ）のそのA-A断面図によって説明する。尚これらの図は説明のために縮尺が部分的に変えてある。

本実施例の酸素ガスセンサーは長方形の板状である Al_2O_3 製の支持体1、 Al_2O_3 / ZrO_2 が1.0である Al_2O_3 と安定化ないし部分安定化された ZrO_2 との混合酸化物からなるコの字形であって前述の通風2の一部を形成するコの字形の応力緩和層3及び外形が支持体1と同じである Y_2O_3 によって安定化もしくは部分安定化された ZrO_2 系固体電解質体4とからなる。尚、固体電解質体4の上側には、測定電極5が、その下側には標準電極6が設けられており、標準電極6は応力緩和層3、支持体1及び固体電解質体4によって形成される通風2を介して外気とつながっている。又、測定電極5及び標準電極6は固体電解質体4上に設けられた導体層7、8を介して測定端子9、10に接続されている。さらに支持体1の通風2側の面には発熱体11が設けられており、発熱体端子12、13に電線をつなぐ

所定の位置に導電体あるいは発熱体となるペーストをスクリーン法等で印刷し、

支持体、応力緩和層及び固体電解質体の各々の生シートを積層圧着し、

有機バインダーを除去した後に1400～1600℃で約4hr焼成することによって製造される。

又、必要に応じて導電体となるペーストを印刷した上から、 Al_2O_3 等の多孔質の保護層を印刷してもよい。

〔作用〕

熱膨張率が Al_2O_3 と ZrO_2 系固体電解質の間にあり、かつ Al_2O_3 及び ZrO_2 系固体電解質と同時に焼結可能である材料を Al_2O_3 と ZrO_2 系固体電解質との応力緩和層として用いると熱応力が緩和されて接合部の剥離はおこらなくなり、又膨張率の違いからおこる反りも減少する。

〔実施例〕

本発明の第1の実施例について、第1図の説明

ことにより、センサーを加熱することができる。さらに測定電極5を導くように多孔質の Al_2O_3 の保護層14が設けられている。

本実施例の製造は例えば次のようにして行うことができる。

① ZrO_2 粉末と適当量の Y_2O_3 粉末とバインダーとを混練し、公知の方法によって厚さ0.6mmの生シートを成形する。

② Al_2O_3 も①と同様にして厚さ1.0mmの生シートとする。

③ Al_2O_3 / ZrO_2 が重量比で1.0である Al_2O_3 と ZrO_2 に Y_2O_3 を5mol%添加した安定化 ZrO_2 との混合物も①と同様にして厚さ0.6mmの生シートとする。

④ ①、②及び③によって製造された生シートを所定の形状に切断する。尚必要な部分にはスルーホールを設ける。

Al_2O_3 生シートは支持体とするために7×64mmの長方形に、 Al_2O_3 と安定化された ZrO_2 とからなる生シートは応力緩和層とする

ために外形が $7 \times 64 \text{ mm}$ であり凹部が $4 \times 62 \text{ mm}$ であるコの字形状に、 Y_2O_3 と ZrO_2 とからなる生シートは固体電解質体とするために $7 \times 64 \text{ mm}$ の長方形に各々切断し成形される。

⑤ 各々成形された切り出し生シートに、各々の生シートと同じ材質を20重量%添加したペーストによって導電体をスクリーン印刷によって形成する。

支持体に導通する生シートには固体電解質に對向する側に見地体としてペーストを印刷し、固体電解質体に導通する生シートの凹部に電極5、6、導電層7、8及び測定端子9、10としてペーストを印刷しさらに電極5上で保護層14となる Al_2O_3 を約 $50 \mu\text{m}$ の厚さに印刷する。

⑥ 支持体、応力緩和層及び固体電解質体に各々導通する切り出し生シートを積層圧着する。

⑦ ⑥によって形成された積層体を $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ で約4時間焼成し本実施例の酸素ガスセンサーとする。

上記のようにして製造された本実施例の酸素ガ

センサーは、熱膨張によって接合部が剥離することもなく、又、反りも少なかった。

本発明の第2の実施例について、第3図の説明図、第4図(イ)の側視図及び第4図(ロ)のそのB-B断面図によって説明する。尚、これらの図は説明のために縮尺が部分的に変えてある。

本実施例の酸素ガスセンサーは長方形の板状である Al_2O_3 製の支持体31、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ が1.0である Al_2O_3 と安定化しないし部分安定化された ZrO_2 との混合焼結物からなるコの字形であって装填の通路32の一部を形成する緩和層A33及び外形が支持体31と同じであって装填する通路32の一部が設けられた緩和層B34、さらに Y_2O_3 によって安定化もしくは部分安定化された ZrO_2 系固体電解質体35とからなる。尚固体電解質体35の上側には、測定電極36が、その下側には標準電極37が設けられており、標準電極37は緩和層A33、B34及び支持体31によって形成される通路32を介して外気とつながっている。又、測定電極3

6及び標準電極37は緩和層B34上に設けられた導電層38、39を介して測定端子40、41に接続されている。さらに支持体31の通路32側の面には見地体42が設けられており、見地体端子43、44に電線をつなぐことにより、センサーを加温することができる。さらに測定電極36を覆うように多孔質の Al_2O_3 の保護層45が設けられている。

本実施例の製造は第1の実施例とはほぼ同様にして行うことができる。

ただし、 Al_2O_3 生シートは支持体とするために $7 \times 64 \text{ mm}$ の長方形に、 Al_2O_3 と安定化された ZrO_2 とからなる生シートは応力緩和層A及びBとするために外形が $7 \times 64 \text{ mm}$ であり凹部が $4 \times 62 \text{ mm}$ であるコの字形状のものとして外形が $7 \times 64 \text{ mm}$ であり固体電解質体と外気の接する $4 \times 10 \text{ mm}$ の開口部をもつ長方形状のものとし、 Y_2O_3 と ZrO_2 とからなる生シートは固体電解質体とするために $7 \times 18 \text{ mm}$ の長方形に各々切断し成形する。

次いで第1の実施例と同様にして製造された本実施例の酸素ガスセンサーは、熱膨張によって接合部が剥離することもなく、又、反りも少なかった。又本実施例では酸素ガスを検知する部分にのみ比較的高価な ZrO_2 系固体電解質を用いればよいのでコストが低くなるという効果ももつ。

本発明の第3の実施例について第5図の説明図及び第6図の側視図を用いて説明する。尚、これらの図は説明のために縮尺が部分的に変えてある。

本実施例の酸素ガスセンサーは長方形の板状である Al_2O_3 製の支持体A51、コの字形であって装填の通路52の一部を形成する Al_2O_3 製の支持体B53及び外形が支持体A51と同じであって装填する通路52の一部が設けられた Al_2O_3 製の支持体C54と、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ が1.0である Al_2O_3 と5mol%の Y_2O_3 によって安定化された ZrO_2 との混合焼結物からなる外形が装填の固体電解質体55と同じであって装填する通路52の一部が設けられた応力緩和層56とさらに Y_2O_3 によって安定化

されたZrO₂系固体電解質体55とからなる。尚固体電解質体55の上側には、固定電極57が、その下側には酸素電極58が設けられており、酸素電極58は支持体A51、B53、C54及び応力緩和層56によって形成される通路52を介して外気とつながっている。又、固定電極57及び酸素電極58は支持体C54上に設けられた導体層59、60を介して固定端子61、62に接続されている。さらに支持体A51の通路52側の面には見越体53が設けられており、見越体端子54、55に電線をつなぐことにより、センサーを加温することができる。さらに固定電極57を覆うように多孔質のAl₂O₃の保護層64が設けられている。

第2の実施例と同様にして製造された本実施例の酸素ガスセンサーは、第2の実施例の効果に加えて、酸素濃率の異なる材料の接合部が長手方向の一部であるため応力がかかる部分が少ないため反りはほとんどなくなる。又、導体層59、60がAl₂O₃上に設けられているので導体層間

の絶縁性がより高くなり、より精度の高い測定ができる。

【発明の効果】

本発明の酸素ガスセンサーは、支持体と固体電解質体との間に応力緩和層を設けたことにより、使用時の温度変化による接合部の割離、反り等からくる酸素ガスセンサーの破損を防止することができる。そのため酸素ガスセンサーの長期間にわたる安定的な使用が可能となる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例の説明図、第2図(イ)はその側視図、第2図(ロ)はそのA-A端面図、第3図は本発明の第2の実施例の説明図、第4図(イ)はその側視図、第4図(ロ)はそのB-B端面図、第5図は本発明の第3の実施例の説明図、第6図はその側視図である。

1、31、51、53、54—支持体

3、33、34、56—応力緩和層

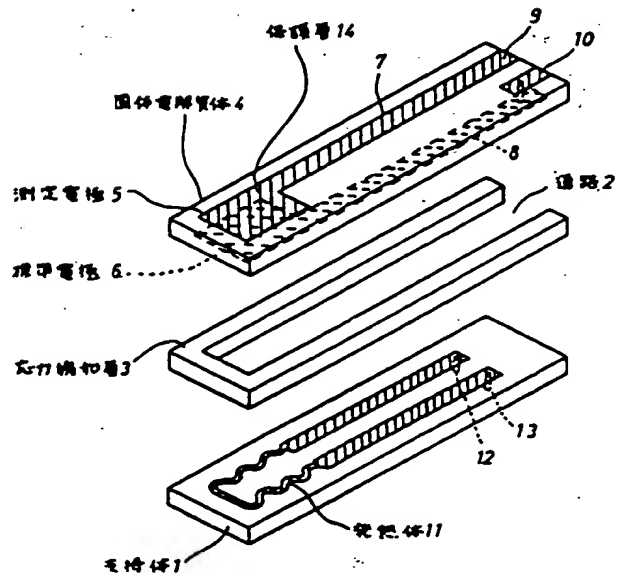
4、35、55—固体電解質体

5、6、36、37、57、58—電極

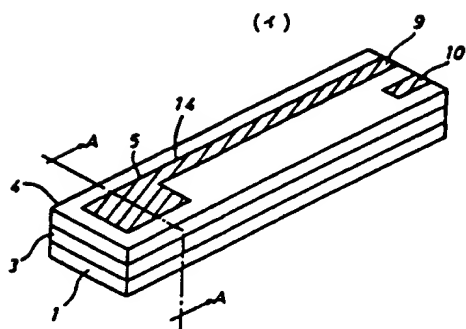
11、42、53—見越体

代理人 弁理士 足立 勉

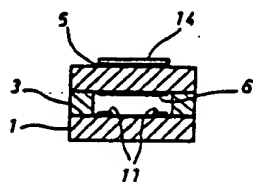
第1図



第 2 圖

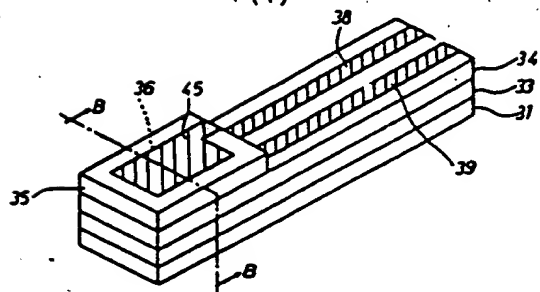


(ロ)

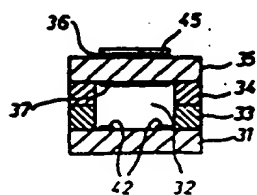


第 4 圖

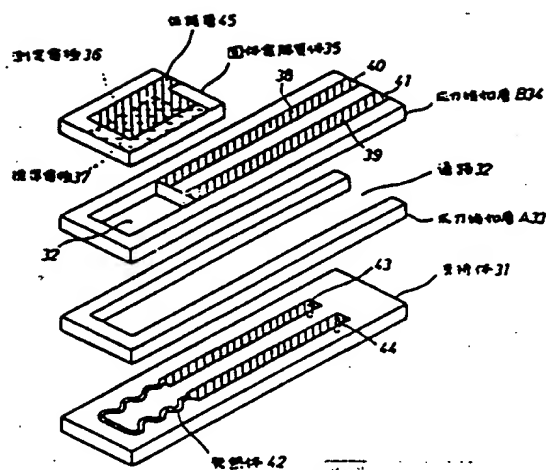
(イ)



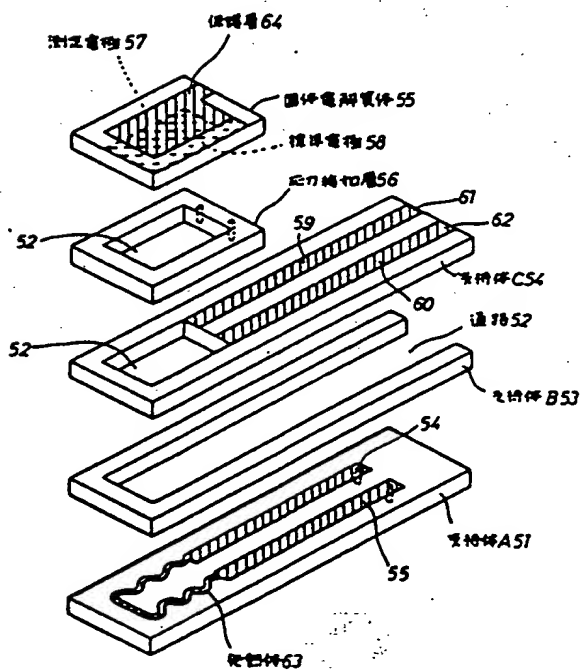
(ロ)



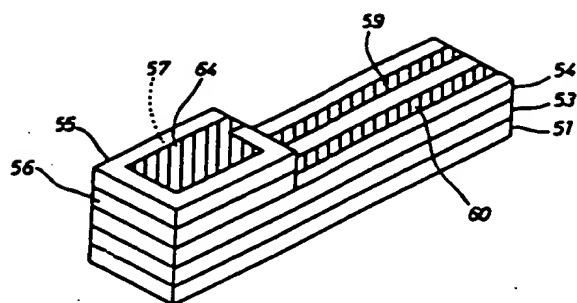
第 3 圖



第 5 圖



第 6 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)